

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-040987

(43)Date of publication of application : 21.02.1991

(51)Int.Cl.

C30B 11/14  
C30B 29/42  
H01L 21/208

(21)Application number : 01-177498

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

(22)Date of filing : 10.07.1989

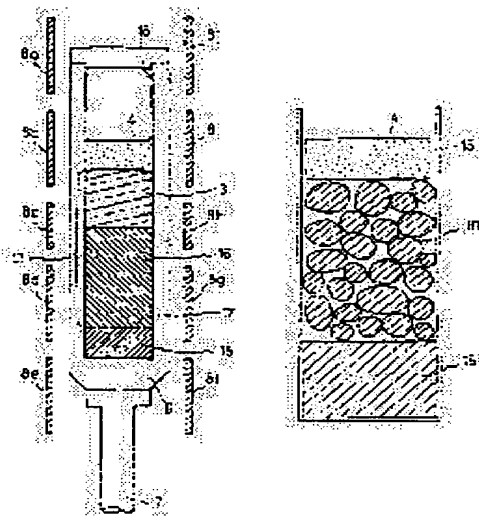
(72)Inventor : HOSHIKAWA KEIGO  
KODA HIROKI  
NAKANISHI HIDEO

## (54) GROWING METHOD FOR SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To make the structure of a crucible simple and to enhance the yield of a raw material and grown crystal by specifying the shape of the utilized seed crystal in a crystal growing method represented by a vertical or horizontal Bridgman method.

CONSTITUTION: Seed crystal 15, GaAs crystal 10 for a raw material in a solid state and a liquid sealer 4 in a solid state are packed into a crucible 18 introduced into a furnace. This crucible 18 is introduced into the furnace and one or all parts of the crystalline raw material and one part of seed crystal are melted in a hot zone regulated to the prescribed temp. and the temp. distribution and thereby melt 3 of the raw material is produced. Then this melt 3 is gradually solidified from seed crystal 15 and formed into the shape of a vessel. Single crystal having a required shape to be regulated is obtained. In this method, such seed crystal 15 is utilized whose cross-sectional shape and dimension are made nearly same as the cross-sectional shape and dimension of single crystal to be grown.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-40987

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)2月21日

C 30 B 11/14  
29/42  
H 01 L 21/208

T

8618-4G  
7158-4G  
7630-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 単結晶育成方法

②① 特 願 平1-177498

②② 出 願 平1(1989)7月10日

⑦ 発 明 者 千 川 圭 吾 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑦ 発 明 者 香 田 弘 樹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑦ 発 明 者 中 西 秀 男 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑦ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

⑦ 代 理 人 弁理士 山川 政樹 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

単結晶育成方法

## 2. 特許請求の範囲

所定形状の容器に結晶原料および種子結晶を充填し、所定温度および所定温度分布に調整したホットゾーン内で、結晶原料の一部または全部および種子結晶の一部を融解して原料融液を作成した後、種子結晶から原料融液を徐々に固化して容器の形状に規定される所望形状の単結晶を得る単結晶育成方法において、

断面形状および寸法が育成しようとする単結晶の断面形状および寸法とほぼ同一であるような種子結晶を用いることを特徴とする単結晶育成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は金属あるいは半導体などの単結晶育成方法に関わるものであり、具体的には垂直ブリッジマン法(垂直温度勾配凝固法)または水平

ブリッジマン法(水平温度勾配凝固法)などで代表される結晶育成方法において、特に種子結晶を用いて単結晶を育成しようとする場合の種子結晶の形状およびこの種子結晶を用いた単結晶育成方法に関するものである。

[従来の技術]

次に、代表的な化合物半導体結晶であるGaAs単結晶を液体封止垂直ブリッジマン法によって育成する場合を例にとって説明する。

第6図は従来の液体封止垂直ブリッジマン法によるGaAs結晶育成の途中を示す炉内の模式図である。第6図において、1は種子結晶、2は成長したGaAs単結晶、3はGaAs融液、4は液体封止剤、5は所定形状の容器(以下るつぽという)である。るつぽ5は一般に円形の断面形状を有している。6はるつぽホルダ、7はるつぽ軸、8a~8jは単一または複数の発熱素子の組み合わせからなる発熱体、9は気密容器である。

このような炉内構成において、通常の結晶育成の動作について説明する。

まず、第7図の模式図に示すように、炉内に投入するつぼ5内に種子結晶1、原料となる固体状態の原料GaAs結晶10とやはり固体状態の液体封止剤4を充填する。次に、このつぼ5を第6図に示すように炉内に投入するとともに、発熱体8a~8jにより炉内を高温に加熱する。これにより、液体封止剤4が軟化するとともに、原料GaAs結晶10が融解し、さらに種子結晶1の一部の融解を経て種子づけがなされる。種子づけにより単結晶の成長が開始された後は、第6図に示すように、直径の小さい種子結晶部12から徐々に結晶が成長し、徐々に結晶直径が増大する部分（以下増径部という）14の成長を経て所定の直径部（以下定径部という）13まで結晶が成長する。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述した従来の結晶育成方法においては、単結晶育成のために種子結晶1が必要となる。この種子結晶1としては、育成しようとする単結晶2の直径に比較して非常に小さい結晶を使用していたため、次に示すような問題があった。

②育成結晶の品質を良くする（無転移結晶育成）ため。

そして、ブリッジマン法においても、上記引き上げ法の方法を踏襲し、前述したように細い直径の結晶を種子結晶として使用している。しかしながら、ブリッジマン法はつぼ内部で融液を固化し、つぼの形状で規定される形状の単結晶を育成する単結晶の育成方法をとるため、下記の理由により引き上げ法と異なり細い種子結晶を用いる必要性はない。

- ①直径制御の必要性がない、
- ②種子づけは比較的容易である、
- ③ネッキングは原理的にできない、

したがって、ブリッジマン法においては、引き上げ法でなされている細い種子結晶を用いる従来技術を見直す必要があるとの考えに至った。

〔課題を解決するための手段〕

このため、上述の考えに基づいて、ブリッジマン法において、種々の直径の種子結晶およびつぼを用いた場合の種子づけおよび単結晶育成実験

①直径の小さい種子結晶部12から増径部14を経て定径部13があるため、つぼ5の形状が複雑になり製造、加工が難しい。

②増径部14に相当する結晶は、単結晶として有効に使用できない。したがって、増径部14の部分を育成するために要する時間は損失時間であり、また、高価な結晶原料が有効に使用されていないことになる。

③増径部14での直径の変化に対応する結晶育成制御が複雑であり、増径部14においては双晶発生の確率が増大するため、単結晶育成の歩留りが著しく低下する。

この発明は上述した課題を解決する新規な単結晶育成方法を提案することを目的とする。

従来、引き上げ法による単結晶育成では、下記の理由により細い種子結晶を用い、種子づけ直後にさらに細い直径の結晶部を実現すること、すなわち、ネッキングが常識的に行われている。

①種子づけ工程の制御を容易にかつ再現性良く行うため、

を積み重ねた結果、種子結晶の直径が育成しようとする結晶直径とほぼ同一でも単結晶種子づけは高い歩留りで可能であり、かつ成長結晶の品質は種子結晶の品質に劣らないことを明らかにすることができた。

この発明の単結晶育成方法は、以上の経緯を経てなされたものである。

第1図はこの発明の単結晶育成方法における炉内を示す模式図であり、第6図と同一符号は相当する部分を示しその説明は省略する。第1図において、15はこの発明に関わる種子結晶であり、育成しようとする結晶の断面形状および寸法とはほぼ同一のものとなっている。16は育成しようとする成長結晶、17は種子結晶15と成長結晶16との境界（以下種子づけ位置という）を示す。また、18はこれら種子結晶15、成長結晶16、融液3、液体封止剤4などを収容するつぼである。

第2図は第1図の炉内に投入する前のつぼ18を示す模式図である。つぼ18内には育成開

始前の原料結晶10、液体封止剤4などの原料が充填されている。

第3図は第2図のように充填した原料結晶10および種子結晶15の一部を加熱融解した後、融液3と種子結晶15との種子づけ状態を示している。

#### 〔作用〕

この発明の単結晶育成方法では、第3図に示すような単結晶種子づけがなされた後、第1図に示すように直ちに育成しようとする成長結晶16の定径部13の成長に入り、結晶成長状態に移行する。

すなわち、この発明の単結晶育成方法は、従来例と異なり、第6図に図示するように育成しようとする結晶の直径より非常に小さい種子結晶部12およびこれに伴う増径部14がなく、第1図に図示するような育成しようとする成長結晶16の直径とほぼ同じ直径の種子結晶15を用いて結晶育成を行うことができる。

#### 〔実施例〕

るつぼ18から取り出した結晶の外観から、種子づけは種子結晶15の下部から約30mmの位置で行われていた。なお、結晶の成長方位をX線回折法で検査した結果、成長結晶16の全ての部分で成長方位は測定誤差を含めて±0.5度以下であり、実用上の要求(±1度以下)を十分満足する単結晶を得た。また、この実施例の方法で多数本の結晶育成を行った結果、75%以上の高い歩留りで所定の方位の単結晶が得られた。さらに高価なるるつぼ18は、結晶取り出し時の破損の問題もなく、20回以上再使用が可能であることも確かめられるなどこの発明の有効性が明らかになった。

第4図、第5図はこの発明の他の実施例を示するるつぼ内の模式図であり、他の形状のるつぼ21および種子結晶22を用いており、原料充填時および結晶育成途中を示す。第4図、第5図において、るつぼ最下部23の内径は66mm、この位置から50mm上の位置24の内径は78mm、るつぼ最上部25の内径は82mmである。前記形状の

次にこの発明の単結晶育成方法について図面を参照して実施例を説明する。

第2図に示すように、下部の内径が76mm、上部の内径が82mm、高さ約180mmのp-BN製のるつぼ18の底部に、直径76mm、高さ50mmの<100>成長方位のGaAsの種子結晶15を装着し、次に、約2000gの原料GaAs結晶10および約260gの液体封止剤(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)11を充填する。以後第6図に示すような通常の垂直ブリッジマン炉において加熱を行い、るつぼ18の外周部の温度検出とこれに基づく精密な温度および温度分布の制御により、液体封止剤11の軟化、原料GaAs結晶10の上部からの融解、種子づけ工程を経て結晶育成を行った。その結果、第1図においてGaAs融液3の部分が全て固化した状態の単結晶が得られた。るつぼ18からの結晶の取り出しは、この実施例では、るつぼ全体を沸騰メチルアルコール中に浸し、固化した液体封止剤4を溶解除去することにより、短時間でかつ種子づけ部を含む成長結晶を破壊することなく容易に行うことができた。

るつぼ21の下部に、下面の直径が65mm、上面の直径が76mmの台錐形の種子結晶22を装着し、次に約2000gの原料GaAs結晶10、260gの液体封止剤4を充填した。

以後前述の実施例と同様の工程により結晶育成、結晶取り出し、結晶評価を行った結果、前述の実施例と同様に実用上満足できる単結晶が得られた。

なお、上述した2つの実施例では、種子結晶15、22を切断して表面を洗浄および非選択性エッチングを施すことにより、種子結晶として多数回の使用が可能であった。

以上の実施例から、種子結晶は育成しようとする単結晶より僅かに小さい直径でも単結晶育成が可能であること、種子結晶は多数回使用が可能であることなどのことも確認できた。

なお、実施例においてはGaAs結晶を液体封止剤垂直ブリッジマン法で育成する場合を例にとって説明したが、この発明の主旨は他の結晶、育成方法にも適用でき、同様の効果が期待できることは説

明するまでもない。

〔発明の効果〕

以上説明したように、この発明の単結晶育成方法によれば、従来例と違って育成しようとする結晶の直径より非常に小さい種子結晶部とこれに伴う増径部がなく、育成しようとする結晶とほぼ同じ形状および寸法の種子結晶を用いて結晶育成を行うことにより、以下に示すように結晶育成および育成結晶に対する多くの特長、効果を得ることができ、育成結晶の低価格化、品質向上に有効である。

(1) 結晶育成について

- ①増径部に対する複雑な結晶育成制御が不要になることにより、ホットゾーンを小形化することができるので、装置を小形化できる。
- ②るつぼにおける非常に小さい種子結晶を収納する部分および増径部が不要なためるつぼ構造が簡単になるので、るつぼを低価格化できる。
- ③るつぼ構造が簡単なためるつぼに対する原料充填が容易となり、高歩留り化が実現できる。

育成を示す炉内の模式図、第7図は従来方法における原料充填時のるつぼ内の模式図である。

4…液体封止剤、10、22…原料GaAs結晶、18、21…るつぼ、3…融液、13…定径部、15…種子結晶、16…成長結晶、17…種子づけ位置。

特許出願人 日本電信電話株式会社  
代理人 山川政樹

④増径部がないために温度制御が単純、容易となり、高歩留り化が期待できる。

⑤増径部育成の時間が省略できるので、育成時間が短縮できる。

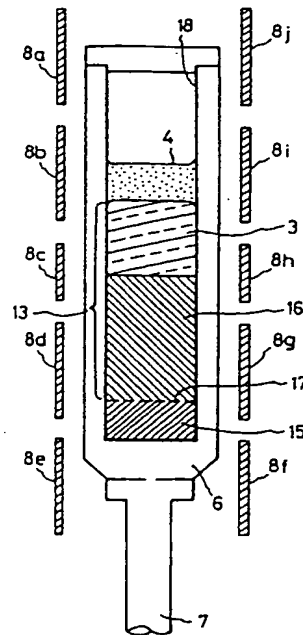
②育成結晶について

- ①増径部がないために増径部で発生していた結晶ロスがなくなるので、高収率化が実現できる。
- ②増径部がないために双晶発生がないので、高歩留り化が実現できる。
- ③増径部がないために熱応力を低減するとともに均一化することが容易となり、低転移密度化が実現できる。
- ④増径部がないために熱履歴を均一化することが容易となり、特性均一化を図れる。

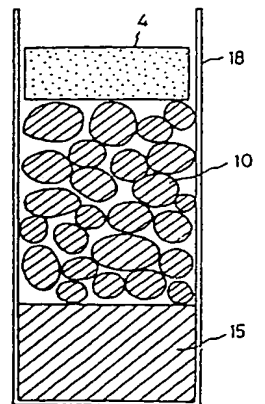
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の単結晶育成方法における炉内の模式図、第2図、第3図は同単結晶育成方法におけるるつぼ内の模式図、第4図、第5図は他の実施例におけるるつぼ内の模式図、第6図は従来の液体封止垂直ブリッジマン法によるGaAs結晶

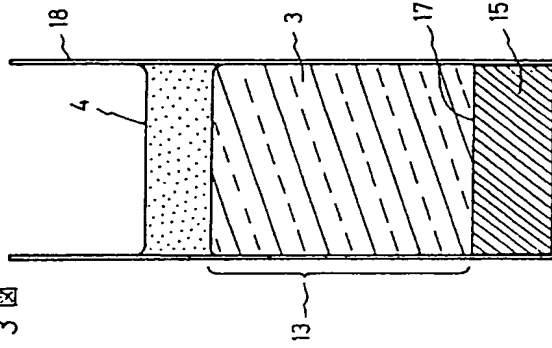
第1図



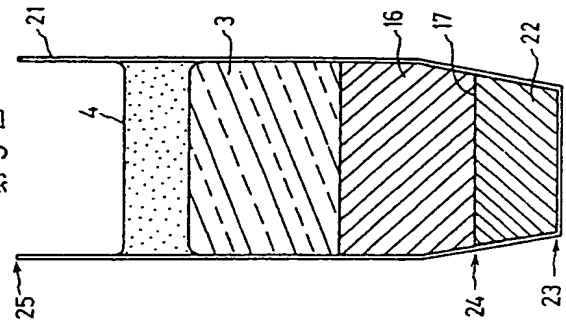
第2図



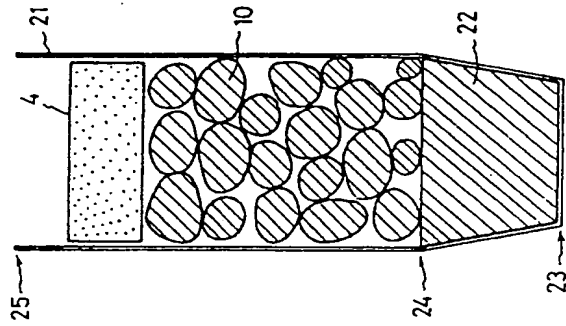
第3図



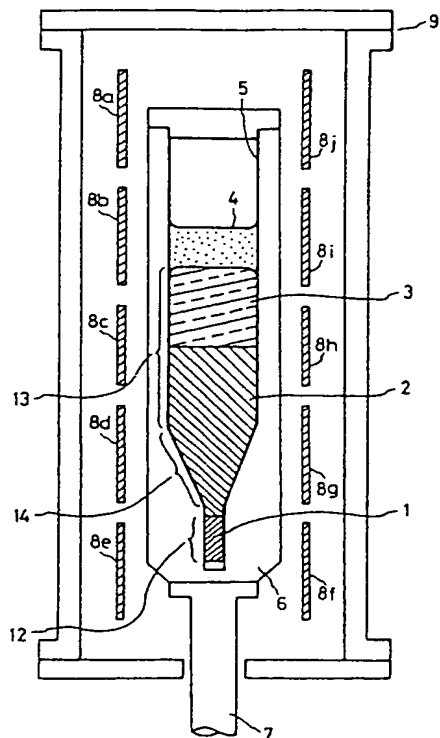
第5図



第4図



第6図



第7図

